

AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE PETRÓLEO PESADO VIA ROTA SOLVOTÉRMICA COM A UTILIZAÇÃO DE SURFACTANTE E ARGILOMINERAIS

Marcos Henrique R. de Oliveira¹; Ana Catarina F. Coriolano²; João Manuel Rêgo³; Antonio S. Araujo⁴.

¹ Universidade Potiguar / Laureate International Universities, Natal/RN - marcoshroz@outlook.com

² Universidade Potiguar / Laureate International Universities, Natal/RN – catarinaufrn@yahoo.com.br

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal/RN – joao.manuel@rocketmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal/RN – araujo.ufrn@gmail.com

Resumo: A produção e processamento de petróleo pesado, devido sua cadeia aromática, é um dos principais fatores que envolvem estudos científicos a fim de se obter frações de combustíveis com maior valor agregado. Neste trabalho foram realizados experimentos visando a recuperação química do petróleo pesado mediante a utilização de um solvente (rota solvotérmica) com a adição separada de dois argilominerais e um surfactante, simulando reservatórios diferentes, para posterior degradação a partir de diferentes temperaturas com o objetivo de obter frações desejadas de hidrocarbonetos. A capacidade de troca iônica dos argilominerais assim como a afinidade de interação da parte hidrofóbica do tensoativo com o óleo, proporcionaram a captura dos hidrocarbonetos aprisionando-os nos poros da argila e fazendo com que no processo de degradação térmica esses hidrocarbonetos puderam ser convertidos em produtos mais facilmente.

Palavras-chave: Processamento; Surfactante; Argilomineral.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo ainda é usado como uma grande fonte de energia mundial. Devido a sua exploração e produção em larga escala e por ser um recurso não renovável, esta matéria prima está ficando cada vez mais finita. Há uma série de métodos existentes na indústria para a otimização da produção de petróleo tendo em vista o aumento da vida útil de uma jazida.

De acordo com Rosa (2006), as acumulações de petróleo possuem, na época de sua descoberta, uma certa quantidade de energia, denominada energia primária. A grandeza dessa energia é determinada pelo volume e pela natureza dos fluidos existentes na acumulação de hidrocarbonetos, bem como pelos níveis de pressão e de temperatura presentes no reservatório. No processo de produção há uma dissipação de energia primária, causada pela descompressão dos fluidos do reservatório e pelas resistências encontradas pelos mesmos ao fluírem em direção aos poços de produção. Essas resistências são devidas, ou associadas, às forças viscosas e capilares presentes no meio poroso. O consumo de energia primária reflete-se principalmente no decréscimo da pressão do reservatório durante a sua vida produtiva, e conseqüente redução da produtividade dos poços.

Continuando a abordagem segundo Rosa (2006), após o esgotamento da energia primária (recuperação primária) nos reservatórios é necessário a implementação de métodos secundários de recuperação que visam a manutenção de pressão do reservatório de maneira artificial através da

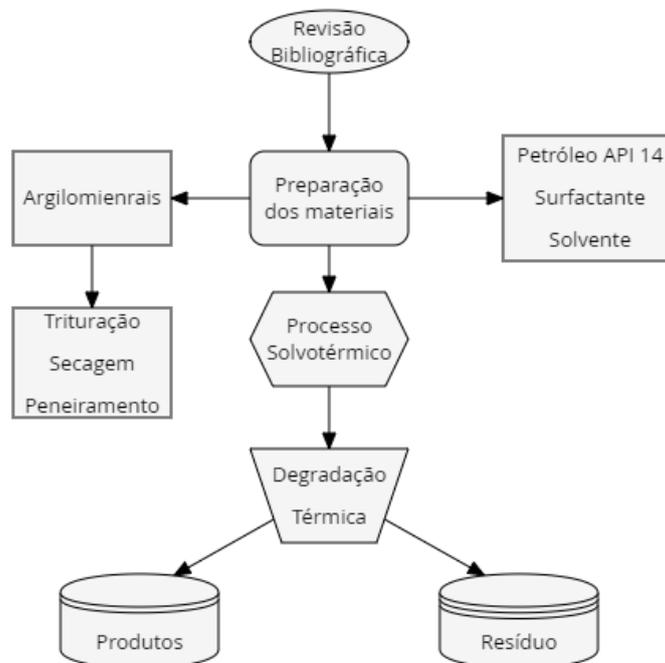
injeção de fluidos, porém com o passar do tempo acabam atingindo estágios avançados de recuperação ficando próximos do seu limite econômico e os poços têm que ser tamponados e abandonados. Portanto torna-se evidente a aplicação de métodos de recuperação secundária especial onde atuam em diferentes propriedades e características do petróleo no reservatório.

Diante deste quadro foram realizados experimentos visando a recuperação química do petróleo pesado mediante a utilização de um solvente (rota solvotérmica) com a adição separada de dois argilominerais e um surfactante, simulando reservatórios diferentes, para posterior degradação a partir de diferentes temperaturas com o objetivo de obter frações desejadas de hidrocarbonetos. Devido ao uso de tensoativo para o ensaio deste trabalho, o tema se torna mais relevante para a posterior abordagem ao refino do petróleo junto a rota solvotérmica.

2 METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Catálise e Petroquímica do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Energias Renováveis (NUPPER), localizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). A metodologia utilizada está esquematizada no fluxograma (Figura 1) a seguir.

Figura 1 – Fluxograma metodológico



Fonte: Autoria Própria

Após a seleção dos argilominerais: vermiculita e perlita, deu-se início a preparação através da trituração para a redução do tamanho dos grãos, neste procedimento utilizou-se o mesh (peneira) 140 com medida de 0,105 mm, a escolha da granulometria foi fina devido a maior superfície de contato. Os argilominerais passaram pelo processo de secagem em uma estufa na temperatura de 150°C durante 4 horas para a remoção total da água presente.

O petróleo utilizado foi de °API 14, óleo viscoso característico da bacia potiguar. O surfactante catiônico utilizado foi o brometo de cetil trimetil amônio (cetrimide) de composição C₁₉H₄₂BrN. O solvente utilizado foi o Tolueno de composição C₇H₈.

Após a preparação dos materiais iniciou-se a pesagem e a mistura em cadinhos de cada componente seguindo a ordem de aproximadamente 5 gramas de petróleo, 1 grama de solvente, 0,5 gramas de surfactante e 0,5 gramas de argilomineral em diferentes combinações, o Quadro 1 diferencia as amostras.

Quadro 1 - Amostras com combinações diferentes.

PET 0	PET 1	PET 2	PET 3	PET 4
Petróleo	Petróleo	Petróleo	Petróleo	Petróleo
-	Solvente	Solvente	Solvente	Solvente
-	-	Surfactante	Surfactante	Surfactante
-	-	-	Vermiculita	Perlita

Fonte: Autoria Própria

As amostras foram introduzidas em reatores autoclaves de teflon para o início do processo solvotérmico conforme a Figura 2.

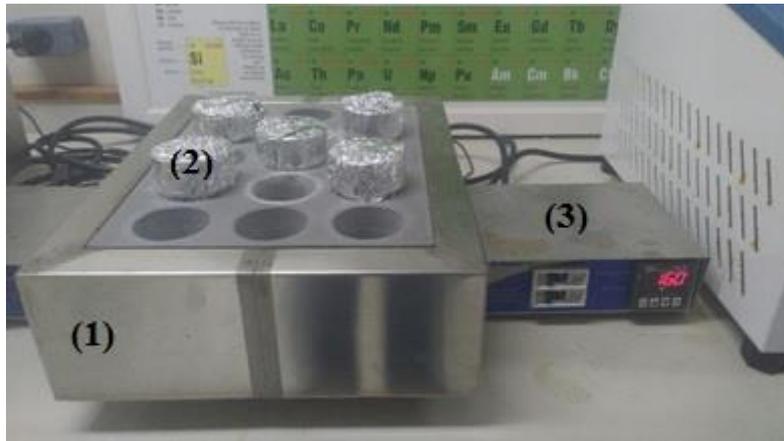
Figura 2 - Amostras separadas em reatores autoclaves de teflon: (1) PET 1, (2) PET 2, (3) PET 3 e (4) PET 4 de acordo com o Quadro 1.



Fonte: Autoria Própria.

O processo solvotérmico consistiu no aquecimento dos autoclaves contendo as amostras à temperatura de 160°C durante o período de 24 horas. O sistema de aquecimento é mostrado na Figura 3. Os autoclaves de teflon foram envolvidos em papel alumínio para a melhor distribuição do calor.

Figura 3 - Processo solvotérmico através do (1) Forno elétrico, (2) Autoclave e (3) Termômetro digital.

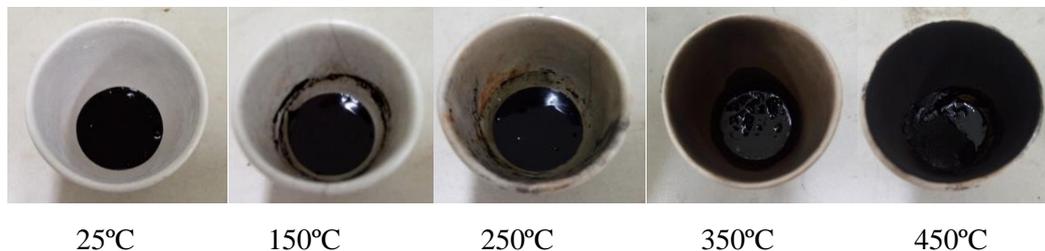


Fonte: Autoria Própria.

Após o término do processo solvotérmico, os reatores foram resfriados até a temperatura ambiente e, em seguida, as amostras foram submetidas ao processo de degradação térmica (Figura 4) com o auxílio de uma mufla modelo EDGCON 3P na faixa de temperatura de 25 °C a 500 °C, para a obtenção das frações de hidrocarbonetos de menor massa molecular.

A cada 25 °C, a amostra era retirada para a pesagem em uma balança analítica digital modelo SHIMADZU ATX224. A Figura 5 mostra a evolução da degradação de uma das amostras.

Figura 4 – Evolução da degradação térmica da Amostra 3 em diferentes estágios de temperatura.



Fonte: Autoria Própria.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o processo de degradação térmica, foram determinados os percentuais de conversão, que estão relacionados com o grau de progresso da reação ao longo do tempo. O grau de conversão da reação, conversão (%), foi determinada usando a seguinte equação, onde (m_0) é a massa inicial do material a degradar e a massa após a degradação em função dos diferentes tempos de reação (m_t):

$$\text{Conversão (\%)} = \left[\frac{m_0 - m_t}{m_t} \right]$$

As faixas de massa das amostras pesadas em diferentes estágios da degradação térmica foram registradas e plotadas no Quadro 2 assim como em gráfico de linhas e colunas para as possíveis interpretações de acordo com as frações de hidrocarbonetos.

Quadro 2 – Faixas de temperatura de produtos e suas respectivas quantidades convertidas.

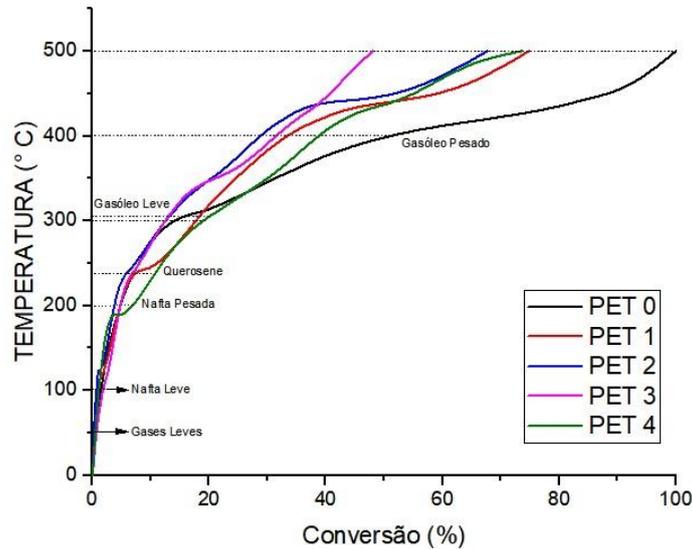
Fração de Hidrocarboneto	Temp. de ebulição (°C)	Composição típica	Conversão PET 0 (%)	Conversão PET 1 (%)	Conversão PET 2 (%)	Conversão PET 3 (%)	Conversão PET 4 (%)
Gases leve	< 50	C1 – C4	0,8	0,17	0,15	0,14	0,22
Nafta leve	50 - 105	C5 – C6	0,91	1,56	1,2	2	1
Nafta pesada	105 - 190	C7 – C11	2,8	3,33	2,69	3,07	3,52
Querosene	190 - 235	C12 – C15	3,9	5,59	4,34	3,39	7,68
Gasóleo leve	235 - 305	C13 – C17	12,8	11,53	11,07	10,32	13,95
Gasóleo pesado	305 - 420	C18 – C25	47,5	31,45	23,62	25,37	30,75
Resíduos	>420	>C25	31,29	21,18	24,05	2,40	17,41
Total	-	-	100	74,81	67,12	46,69	74,53

Fonte: Autoria Própria

Conforme o Gráfico 1, construído a partir da degradação térmica, deu-se as curvas de conversão em percentagem de massa por faixa de temperatura. A partir dos dados obtidos pode-se analisar as frações obtidas com maior e menor valor econômico. No processo, assim como descrito

por Silva et al. (2017), o calor fraciona a estrutura molecular do petróleo liberando compostos de carbono em forma de gases e líquidos, que podem ser usados como combustíveis.

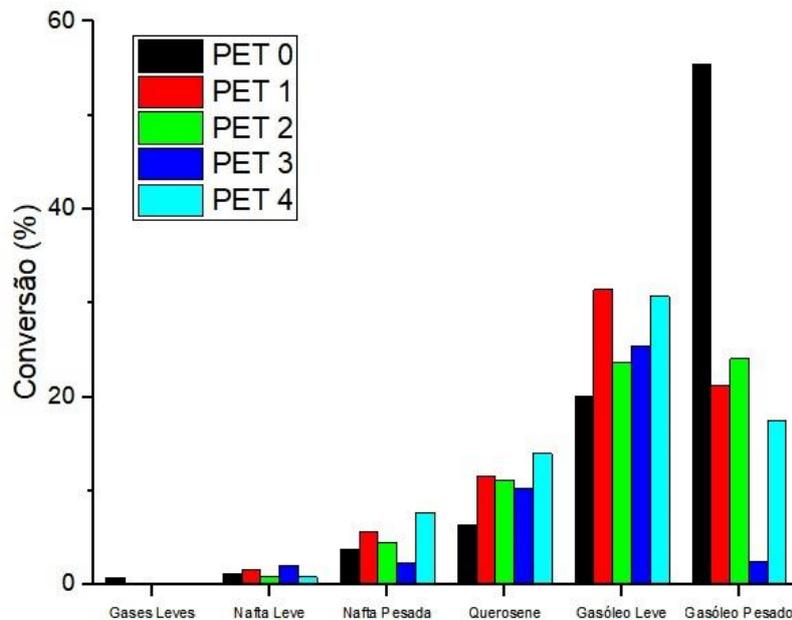
Gráfico 1 – Conversão das amostras em produtos de acordo com as diferentes faixas de temperatura.



Fonte: Autoria Própria.

No Gráfico 2, construído por colunas é possível identificar a quantidade convertida de cada amostra com mais detalhe.

Gráfico 2 – Quantidade convertida em produtos para cada tipo de amostra.



Fonte: Autoria Própria.

A cinética da decomposição das amostras foi estudada pelos parâmetros de Arrhenius (Gonçalves et al., 2005, 2008), conforme citado por Coriolano et al (2017). A dependência da constante k é determinada através da seguinte expressão matemática:

$$k = f(C)$$

$$k = A \cdot e^{(-Ea / RT)}$$

$$\ln k = \ln A - (Ea / RT)$$

onde k é a constante em função da conversão C (%), A é conhecida como “constante de Arrhenius” ou fator pré-exponencial, Ea corresponde à energia de ativação, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), e T é a temperatura absoluta.

Os parâmetros Ea e A são conhecidos como parâmetros de Arrhenius. A construção do gráfico para a expressão de Arrhenius, isto é, em k versus $1/T$, resulta em A correspondente ao coeficiente linear.

Sabendo que o coeficiente é igual a $-Ea/R$, obtemos a energia de ativação do processo. Por plotagem os valores de $(\ln k)$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$), obtém-se uma linha reta, e através da equação de Arrhenius as energias de ativação são obtidas, os valores constam na Tabela 1.

Tabela 1 - Energia de ativação aparente determinada para a degradação térmica das amostras.

Amostras	Ea (kJmol ⁻¹)
PET 0	23,2
PET 1	26,2
PET 2	27,5
PET 3	23,5
PET 4	26,8

Fonte: Autoria Própria

5 CONCLUSÃO

A utilização de catalisadores na indústria petrolífera a fim de se obter maior volume de produtos é um processo que envolve pesquisas com alto valor de investimento. A utilização de meios alternativos mais econômicos que possam ser equiparados ao uso de catalisadores é bem visto pela indústria assim como pela comunidade científica. A utilização da rota solvotérmica junto ao surfactante e argilominerais no processamento do petróleo pesado contido nesse estudo, mostrou-se

uma alternativa viável, visto que a conversão do óleo pesado em produtos se deu com um percentual maior que 70% em três das quatro amostras analisadas.

REFERÊNCIAS

CORIOLOANO, A.C.F., BARBOSA, G.F.S., SILVEIRA, J.B., FREITAS, I.C.S., FERNANDES, V.J., ARAUJO, A.S. **An improved gravimetric method applied to coprocessing of polyethylene terephthalate and petroleum blend using HY zeolite as a catalyst.** *Petroleum Science and Technology*, 35(9). 2017, 7p.

ROSA, A.; CARVALHO, R. & XAVIER, J., **Engenharia de reservatórios de petróleo.** 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006, 808p.

SILVA, J. M. R., OLIVEIRA, M. H. R., NOSMAN, T. N., CORIOLOANO, A. C. F., FERNANDES, G. J. T., FERNANDES, V. J., ARAUJO, A. S., **Catalytic distillation of an atmospheric petroleum resid using HZSM-5 and HY zeolites,** *Petroleum Science and Technology*, 2017, p.19-35.